

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-064911

(43)Date of publication of application : 23.03.1988

(51)Int.Cl.

C01B 33/141

(21)Application number : 61-205632

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1986

(72)Inventor : SATO GORO
ARIMA YUSAKU
NISHIDA HIROYASU
SHINTANI TSUTOMU

(54) PRODUCTION OF SILICA SOL CONTAINING SILICA PARTICLE HAVING LARGE PARTICLE SIZE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a silica sol containing silica particles, having an uniform particle size distribution, large particle diameter and shape close to that of a true sphere, by preparing a seed solution under specific condition and adding an acidic silicic acid solution to the seed solution at a specific addition rate.

CONSTITUTION: A silica sol containing silica particles having a large particle diameter is obtained by the following steps (a) and (b). That is (a) a step of blending a silica sol containing silica particles having a relatively small particle diameter dispersed in a dispersing medium with an aqueous solution of an alkali silicate and/or aqueous solution of an alkali and adjusting the molar ratio of the total $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M is alkali metal) in the blend solution to 10W70 to prepare a seed solution and (b) a buildup step of adding an acidic silicic acid solution thereto while keeping the seed solution at $\geq 70^\circ \text{C}$ at an addition rate satisfying formula 1 [W is the addition rate of the acidic silicic acid solution (number of g SiO_2 in the acidic silicic acid solution/hr.g initial silica sol SiO_2 in the seed solution); D is average particle diameter (m μ) of silica particles in the seed solution before adding the acidic silicic acid solution] to grow the particle diameter of silica particles having a small particle diameter.

10W70 = 10 x 10⁻³ D x 0.7

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)3月23日

C 01 B 33/141

7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)+1

④ 発明の名称 大粒径のシリカ粒子を含むシリカゾルの製造方法

② 特 願 昭61-205632

② 出 願 昭61(1986)9月1日

⑦ 発 明 者 佐 藤 護 郎 福岡県北九州市若松区大字頓田2530
 ⑦ 発 明 者 有 馬 悠 策 福岡県遠賀郡遠賀町広渡1560
 ⑦ 発 明 者 西 田 広 泰 福岡県北九州市若松区大字蟹住987-27
 ⑦ 発 明 者 新 谷 勉 福岡県京都郡苅田町長畑2780
 ⑦ 出 願 人 触媒化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

大粒径のシリカ粒子を含むシリカゾルの
製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 下記の工程(a)および工程(b)からなる
ことを特徴とする、大粒径のシリカ粒子を含むシ
リカゾルの製造方法:

(a) 比較的小さな粒子径を有するシリカ粒子が
分散媒中に分散されてなるシリカゾルと、ケイ酸
アルカリ水溶液および/またはアルカリ水溶液と
を混合して、混合液の全 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (Mは
アルカリ金属) のモル比を10~70に調整して
シード液を調製する工程、

(b) このシード液を70℃以上に保持しながら、
酸性ケイ酸液を下記の速度式を満足するような添
加速度で添加して、小さな粒子径を有するシリカ
粒子の粒子径を成長させるビルドアップ工程

$$\log W \leq -3.5 \times 10^{-3} D + 0.7$$

W: 酸性ケイ酸液の添加速度

[酸性ケイ酸液 SiO_2 g 数 / 時・シード
液中の初期シリカゾル SiO_2 g]

D: シード液中の酸性ケイ酸液を添加する前
のシリカ粒子の平均粒径 (mμ)。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、シリカゾルの製造方法に関し、さら
に詳しくは、ビルドアップ法による、粒度分布が
均一であって、しかも真球状の形状を有する大粒
径のシリカ粒子を含むシリカゾルの製造方法に関
する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

シリカゾルは、従来、プラスチック改質剤ある
いは各種バインダーとして、さらにはプラスチッ
クなどの透明基材へのコート剤などとしての用途
が期待されている。

ところで、アルカリ性の低分子量シリカゾルを
シード(核)とし、これに酸性ケイ酸液を添加し
て、シリカ粒子を成長させて所定粒径のシリカ粒

子を含むシリカゾルを得る、いわゆるビルドアップ法によるシリカゾルの製造法はよく知られており、既に各種の方法が提案されている。

たとえば、米国特許第3,440,174号明細書あるいは同第3,538,015号明細書には、粒子径10 μ m以上のシリカ粒子を含むアルカリ性シリカゾルに、酸性シリカゾルを添加して45~100 μ mあるいはそれ以上の粒子径を有するシリカ粒子を含むシリカゾルの製造方法が開示されている。また、特公昭46-20137号公報には、500Å以上の粒子径を有するシリカ粒子が分散したアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に、酸性の水性コロイド溶液を添加して、大粒径のシリカ粒子が分散されてなるシリカゾルの製造方法が開示されている。

ところが上記のようなシリカゾルの製造方法では、酸性シリカゾルの添加速度をシリカ粒子の成長に合せて変化させなければならなかったり、あるいは酸性シリカゾルを添加する過程で同時に水を連続的に蒸発させながらシリカ粒子の成長を行

なわせなければならなかったりするため、ビルドアップ操作が複雑になったり、あるいは反応液中に存在するシリカ粒子の凝集が起りやすく、シードである核粒子に酸性ケイ酸液中のシリカを均一に沈着させて、均一な粒径を有する真球状粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルを得ることが困難であるという問題点があった。しかもこれらの方法では、500 μ mを越えるような大きな平均粒径を有し、しかも粒度分布が均一であって、その上真球状の形状を有するシリカ粒子が分散されてなるシリカゾルを得ることは難しかった。

また、特開昭60-25119号明細書には、アルカリ性金属ケイ酸塩水溶液に酸性ケイ酸液を添加して40~120 μ mのシリカ粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルを調製した後、これに酸を添加して熟成することにより、シリカゾルを製造する方法が開示されている。ところがこの方法では、酸による熟成工程が必要となるなど工程が複雑であるという問題点があった。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、粒度分布が均一であり、その上真球に近いような形状を有する大粒径のシリカ粒子が分散媒中に分散されたシリカゾルの製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る大粒径のシリカ粒子を含むシリカゾルの製造方法は、以下の工程(a)および工程(b)からなっている。

(a) 比較的小さな粒径を有するシリカ粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルと、ケイ酸アルカリ水溶液および／またはアルカリ水溶液とを混合して、混合液の全SiO₂/M₂O(Mはアルカリ金属)のモル比を10~70に調整してシード液を調製する工程、

(b) このシード液を70℃以上に保持しながら、酸性ケイ酸液を下記の速度式を満足するような添加速度で添加して、小さな粒径を有するシリカ

粒子の粒径を成長させるビルドアップ工程

$$\log W \leq -3.5 \times 10^{-3} D + 0.7$$

W: 酸性ケイ酸液の添加速度

[酸性ケイ酸液SiO₂ g数/時・シード液中の初期シリカゾルSiO₂ g]

D: シード液中の酸性ケイ酸液を添加する前のシリカ粒子の平均粒径(μ m)。

本発明に係る大粒径のシリカ粒子を含むシリカゾルの製造方法は、(a)特定の条件でシード液を調製する工程と、(b)このシード液に酸性ケイ酸液を特定の添加速度で添加して、シード液中のシリカ粒子の粒径を成長させる工程とからなっているので、シード液中のシリカ粒子を、大きな平均粒径を有し、しかも粒度分布が均一であり、その上真球に近いような形状を有するシリカ粒子とすることができ、したがって大きな平均粒径を有し、しかも粒度分布が均一であり、その上真球に近いような形状を有するシリカ粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルを得ることができる。

発明の具体的説明

以下本発明に係る粒子径が成長されたシリカ粒子を含むシリカゾルの製造方法について具体的に説明する。

本発明に係るシリカゾルの製造方法は、(a) 特定の条件でシード液を調製する工程と、(b) このシード液に酸性ケイ酸液を特定の添加速度で添加して、シード液中のシリカ粒子の粒子径を成長させる工程とからなっているが、以下に、工程(a)および工程(b)について説明する。

(a) シード液の調製

本発明で用いられるシード液は、(i) 比較的小さな粒子径を有するシリカ粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルと、(ii) ケイ酸アルカリ水溶液またはアルカリ水溶液あるいはこの両者とを混合して、混合液の全 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (M はアルカリ金属) のモル比を 10~70 好ましくは 12~60 に調整することによって得られる。

ここで「比較的小さな」粒子径を有するシリカ粒子とは、原料となるシリカ粒子の粒子径が、後

粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルは、本出願人が昭和 61 年 8 月 13 日に特許出願した「シリカゾルの製造方法」に記載された方法に従って得られたものであることが好ましいが、従来公知の方法で得られたシリカゾルを用い得ることももちろんできる。

この「シリカゾルの製造方法」に記載された方法では、下記のような工程(イ)および工程(ロ)によりシリカゾルが得られる。

(イ) ケイ酸アルカリ水溶液および/またはアルカリ水溶液と、酸性ケイ酸液とを混合し、混合液の $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (M はアルカリ金属) のモル比を 2.8~10 に調整したのち、60℃以上の温度で熟成して、シード液を調製する工程、

(ロ) 上記のようにして得られたシード液を 60℃以上に保持しながら、酸性ケイ酸液を下記の速度式以下の速度で添加する工程、

$$\log y \leq 2.3 - 3.6 \log x$$

y : 添加速度 [添加酸性ケイ酸液 SiO_2 g 数 / 分・シード液中の酸性ケイ酸液

述するビルドアップ工程を経て得られるシリカ粒子の粒子径と比較して小さいという意味で用いられており、この比較的小さな粒子径を有するシリカ粒子は後の工程であるビルドアップ工程によってその粒子径が成長せしめられ、大きな粒子径を有するシリカ粒子とされる。この比較的小さな粒子径を有するシリカ粒子としては、本発明では、約 20 mμ 以上の粒径のものが用いられる。したがって、たとえば 20 mμ の平均粒子径を有するシリカ粒子を、後述するビルドアップ工程により、50 mμ の平均粒子径を有するシリカ粒子とする場合には、20 mμ の平均粒子径を有するシリカ粒子が「比較的小さな粒子径を有する」シリカ粒子となるが、次にこのようにして得られた 50 mμ の平均粒子径を有するシリカ粒子を、後述するビルドアップ工程によって 70 mμ の平均粒子径を有するシリカ粒子とする場合には、50 mμ の平均粒子径を有するシリカ粒子が「比較的小さな粒子径を有する」シリカ粒子となる。

このような比較的小さな粒子径を有するシリカ

 SiO_2 g 数]

x : シード液の全 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ モル比。

本発明では、粒度分布が均一であり、しかも真球に近いような形状を有する大粒径のシリカ粒子が含まれたシリカゾルを得るには、シード液を調製する際に用いられる比較的小さな粒子径を有するシリカ粒子も、また、できるだけ均一な粒子径を有していることが好ましい。この意味で、上記のような本出願人により昭和 61 年 8 月 3 日に特許出願された「シリカゾルの製造方法」に記載された方法により得られたシリカゾルが好ましく用いられる。

なお、本発明に係る方法で得られたシリカゾルをシード液の原料として用いることもできる。この方法では、たとえば 20 mμ 前後の粒子径を有するシリカ粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルを出発原料として用いて本発明の方法で 50 mμ 程度の粒子径を有するシリカ粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルを得た後、次いでこれを原料として、さらに粒径の大きいシリカ

ゾルを得るというように順次くり返して大粒径のシリカ粒子が分散されたシリカゾルを得ることができる。

また、全 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ のモル比が10～70の範囲に調整された後のシード液中の全 SiO_2 濃度は、10重量%以下、好ましくは0.5～7.0重量%の範囲であることが望ましい。全 SiO_2 濃度が0.5重量%未満であると、最終的に得られるシリカゾル中の SiO_2 濃度がうすくなり、濃縮操作などに多大のエネルギーを必要とするので好ましくない。一方、10重量%を越えると、シリカ粒子の凝集が起こりやすくなり、均一な粒子の生成が困難になるため好ましくない。

シード液の全 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ のモル比はまた、最終的に得られるシリカゾルの品質に大きな影響を及ぼす因子である。 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比が10未満であると、シード液中のシード粒子同士が凝集したり、粒子が成長の途中で凝集したりして、いわゆるダルマ状の粒子が生成するなどして、

得られるシリカ粒子の粒度分布がブロードになったり、あるいは真球状でない粒子が得られたりするため好ましくない。

また、このモル比が70を越えると、ビルドアップ工程中に新たなシードが発生し、得られるシリカ粒子の粒度分布がブロードとなるため好ましくない。

このようにして調製されたシード液は、直ちに次のビルドアップ工程で用いられるが、場合によっては、調製されたシード液を60℃以上の温度で加熱熟成した後に、ビルドアップ工程に用いることもできる。

(b)ビルドアップ工程

上記のようにして調製されたシード液を70℃以上の温度に保ちながら、このシード液に、酸性ケイ酸液を徐々に添加して、シリカ粒子を成長させる。添加する酸性ケイ酸液は、ケイ酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で処理することによってアルカリを除去するなど常法に従って容易に得ることができる、ケイ酸の低重合物の溶液である。

この酸性ケイ酸液は、通常そのpHが4を越えると、また SiO_2 濃度が高くなると不安定になり、増粘またはゲル化を起こすことが知られている。

したがって、本発明で用いられる酸性ケイ酸液は、pHは2～4であり、 SiO_2 濃度は約7重量%以下であることが好ましい。

シード液に酸性ケイ酸液を徐々に添加する際のシード液の温度は70℃以上であるが、シード液の温度がシード液の沸点以上である場合には、シード液中の水などの蒸発を抑えるためビルドアップ工程をオートクレーブなどを用いて加圧下で行なうことが好ましい。

酸性ケイ酸液を添加する場合、この酸性ケイ酸液中のシリカがシード液中のシードに確実に沈着して、新たなシードを発生しないようにしなければならない。このためシード液中への酸性ケイ酸液の添加速度は、最終製品のシリカ粒子の粒径、粒度分布、形状に大きな影響を与える。この点についても本発明者らは研究を重ねた結果、シード液中への酸性ケイ酸液の添加速度を、シードとな

るシード液中の酸性ケイ酸液を添加する前のシリカ粒子の粒径を考慮して決定すれば、大きな平均粒子径を有し、しかも粒度分布が均一であり、その上真球に近いような形状を有する、大粒径のシリカ粒子が得られることを見出した。すなわち、シードの粒径が小さい場合には、酸性ケイ酸液の添加速度を大きくできるが、シードの粒径が大きい場合には、酸性ケイ酸液の添加速度を小さくしなければならない。この点についてさらに検討したところ、下記式で表わされる速度式に従って、シード液に酸性ケイ酸液を添加すれば、目的とする、大きな平均粒子径を有し、しかも粒度分布が均一であり、その上真球に近いような形状を有するようなシリカ粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルを得ることができる。

$$\log W \leq -3.5 \times 10^{-3} D + 0.7$$

W：酸性ケイ酸液の添加速度

[酸性ケイ酸液 SiO_2 g数/時・シード液中の初期シリカゾル SiO_2 g]

D：シード液中の酸性ケイ酸液を添加する前

のシリカ粒子の平均粒径 ($m\mu$)。

酸性ケイ酸液の添加速度を上記式以下として、酸性ケイ酸液をシード液に添加していけば、シードへのシリカの沈着が確実にしかも均一に起り、真球状でしかも粒径のそろった、大粒径のシリカ粒子を得ることができる。これに対して、酸性ケイ酸液の添加速度が上記式で示される値を越えると、添加される酸性ケイ酸液中のシリカがシードに確実に沈着せず、新たなシードが生成したりして、結果的に得られるシリカゾル中に大粒径のシリカ粒子および小粒径のシリカ粒子が混在してしまうことになる。

酸性ケイ酸液の添加速度は、前述の式以下であれば、基本的にはどんなに遅くても本発明の目的は達せられる。しかしながら、あまり遅くなると、目的とする粒径を有する粒子を得るのに、たとえば数ヵ月を要することにもなり、したがって約 $0.001g/時$ 、 g 以上の速度で酸性ケイ酸液を添加することが実用的である。

上記のような添加速度で酸性ケイ酸液をシード

通常水であるが、これをアルコール、エチレングリコール等の有機溶媒と置換して、有機溶媒を分散媒としたシリカゾルとすることも可能である。置換方法としては、たとえば濃縮後の水分散ゾルにエチレングリコールなどを加え、蒸留により水を留去するなど公知の方法が採用される。

本発明で得られるシリカゾルは、 SiO_2/M_2O のモル比が $70 \sim 200$ の範囲にあり、分散シリカ粒子の平均粒径 (DA) が約 $40 \sim 1,000m\mu$ で、その粒度分布は (1 ± 0.3) DA が全体の 80% 以上ときわめて均一な粒径をもっており、さらにその形状は、次式で定義した形状係数が $1.0 \sim 1.2$ となり、真球状に近い形状のシリカ粒子が 70% 以上の割合で存在している。

$$\text{形状係数} = (PM)^2 / A \times 1 / 4\pi$$

PM: 粒子の投影面の周囲の長さ

A: 粒子の投影面の面積

したがって、このシリカゾルをプラスチック等の改質剤、あるいはハードコート剤として用いる

液に添加しながら、シード液中のシリカ粒子の粒径の成長すなわちビルドアップを行う際には、シード液の温度を $70^\circ C$ 以上、好ましくは $80 \sim 200^\circ C$ の範囲の一定温度に保持することが好ましい。シード液の温度が $70^\circ C$ 未満では、添加された酸性ケイ酸液中のケイ酸の溶解速度および溶解されたシリカのシード上への沈着速度などが遅くなり、このため酸性ケイ酸液の添加速度を遅くしなければならないことから好ましくない。一方シード液の温度を高くすれば、前述の溶解速度および沈着速度を速くすることができるので有利であるが、粒径を制御することが困難になることから $200^\circ C$ 以下であることが好ましい。

上記のような方法で得られた大粒径のシリカ粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルは、このままでも各種の用途に供し得るが、通常は SiO_2 濃度を約 $30 \sim 70$ 重量%程度にまで濃縮して使用する。濃縮方法は、限外濾過法、蒸発法等公知の方法が広く用い得る。

なお、本発明で得られるシリカゾルの分散媒は

と、分散性が良好になるとともに、表面の平滑度が向上するなど、従来のシリカゾルに比べすぐれた効果を発揮する。

なお、本発明におけるシリカ粒子の平均粒径、粒度分布、形状係数は、シリカ粒子の電顕写真による画像解析法により求めた値である。

発明の効果

本発明に係る粒子径が大粒径のシリカ粒子を含むシリカゾルの製造方法は、(a) 特定の条件でシード液を調製する工程と、(b) このシード液に酸性ケイ酸液を特定の添加速度で添加して、シード液中のシリカ粒子の粒子径を成長させる工程とからなっているので、大きな平均粒子径を有し、しかも粒度分布が均一であり、その上真球に近いような形状を有するシリカ粒子とすることができ、したがって大きな平均粒子径を有し、しかも粒度分布が均一であり、その上真球に近いような形状を有するシリカ粒子が分散媒中に分散されてなるシリカゾルを得ることができる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明

はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1～4

表 1 に示すようなシリカゾルに、ケイ酸ナトリウム溶液 (SiO_2 濃度 24 重量%) および純水を混合してシード液を調製した。

このシード液を還流器、攪拌装置および加熱装置を備えた内容積 5ℓ のステンレス製容器に仕込んだ。これを表 1 に示すような所定温度に昇温し、その温度を保持しながら酸性ケイ酸液を一定の速度で添加してビルドアップ工程を実施した。添加終了後、同一温度に約 1 時間保持したのち冷却し、限外濾過装置により、所定濃度まで濃縮して表 1 に示すような性状のシリカ粒子を含むシリカゾルを得た。

酸性ケイ酸液は、市販のケイ酸ナトリウム溶液を純水で希釈し、これを、水素型陽イオン交換樹脂が充填されたカラムに通すことによって脱アルカリすることによって調製した。

なお、実施例 4 では、攪拌機、加熱装置を備えたオートクレーブを用いた。

シリカゾルを、シード液調製用のシリカゾルとして用いた以外は、実施例 4 と同様にして、表 1 に示すような、さらに粒子径が成長されたシリカ粒子を含むシリカゾルを得た。

実施例 9

実施例 8 で得られた粒子径のシリカ粒子を含むシリカゾルを、シード液調製用のシリカゾルとして用いた以外は、実施例 4 と同様にして、表 1 に示すような、さらに粒子径が成長されたシリカ粒子を含むシリカゾルを得た。

実施例 10～11

実施例 5 で得られた粒子径のシリカ粒子を含むシリカゾルをシード液調製用のシリカゾルとして用いた以外は、実施例 4 と同様にして、表 1 に示すような、さらに粒子径が成長されたシリカ粒子を含むシリカゾルを得た (実施例 10)。さらに実施例 10 で得られたシリカゾルをシード液調製用のシリカゾルとして用いて、実施例 4 と同様にして、表 1 に示すような、さらに粒子径が成長されたシリカ粒子を含むシリカゾルを得た

実施例 5

実施例 2 で得られた粒子径のシリカ粒子を含むシリカゾルを、シード液調製用のシリカゾルとして用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で行い、表 1 に示すような、さらに粒子径が成長されたシリカ粒子を含むシリカゾルを得た。

実施例 6

実施例 5 で得られた粒子径のシリカ粒子を含むシリカゾルを、シード液調製用のシリカゾルとして用いた以外は、実施例 1 と同様にして、表 1 に示すような、さらに粒子径が成長されたシリカ粒子を含むシリカゾルを得た。

実施例 7

実施例 2 で得られた粒子径のシリカ粒子を含むシリカゾルを、シード液調製用のシリカゾルとして用いた以外は、実施例 4 と同様にして、表 1 に示すような、さらに粒子径が成長されたシリカ粒子を含むシリカゾルを得た。

実施例 8

実施例 7 で得られた粒子径のシリカ粒子を含む

(実施例 11)。

比較例 1

実施例 7 と同一シード液を用い、添加速度を変化させた以外は同一条件でビルドアップ操作を行った。得られたシリカゾル中のシリカ粒子は、平均粒径、形状係数および粒度分布が測定不能なほど粒径は不ぞろいであり、形状もいびつであった。

比較例 2

実施例 9 において、添加速度を変化させた以外は、同一のシード液を用いて、同一条件でビルドアップ操作を行ったが、比較例 1 と同様に、得られたシリカゾル中のシリカ粒子は、平均粒径、形状係数および粒度分布が測定不能なほど粒径は不ぞろいであり、形状もいびつであった。

比較例 3

実施例 4 で得られた粒子径のシリカ粒子を含むシリカゾルを、シード液調製用のシリカゾルとして用い、実施例 4 と同様にしてビルドアップ操作を行ったが、シード液中の全 $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ の

モル比が 70 を越えていたため、比較例 1 と同様に粒径、形状とも、不ぞろいでいびつであった。

比較例 4

実施例 2 と同じシリカゾルを用いて、シード液を調製し、ビルドアップ操作を行ったが、シード液中の全 SiO_2 / M_2O のモル比が 10 未満であったため、表 1 に示すように形状係数および粒度分布に劣ったシリカゾルしか得ることはできなかった。

表 1

	シード液					ビルドアップ					
	シリカゾル			全 SiO_2 濃度 (重量%)	全 SiO_2 / Na_2O モル比	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	酸性ケイ酸液				
	濃度 (重量%)	平均粒径 (μm)	添加量 (g)				SiO_2 濃度 (重量%)	添加量 (g)	添加 速度(W)	$\log W$	$-3.5 \times 10^{-3} \times 0 + 0.7$
実施例 1	40	60	71.0	5.0	28.9	98	5.0	3,385	0.117	-0.93	0.49
2	40	80	75.8	4.9	30.7	98	4.5	3,710	0.046	-1.34	0.42
3	40	25	46.9	4.0	12.9	80	5.0	3,530	0.361	-0.44	0.61
4	40	80	75.8	4.9	30.7	150	4.5	3,710	0.687	-0.16	0.42
5	45	152	187.5	4.9	46.2	98	5.0	2,213	0.020	-1.70	0.17
6	40	233	135.2	2.5	64.2	98	3.0	2,137	0.007	-2.15	-0.12
7	45	152	80.9	5.0	24.3	150	5.0	3,179	0.162	-0.79	0.17
8	50	300	86.4	5.0	20.7	150	5.0	2,954	0.030	-1.52	-0.35
9	65	502	38.5	5.0	13.3	180	5.0	3,360	0.052	-1.28	-1.06
10	40	233	38.0	1.0	18.4	175	1.0	6,205	0.583	-0.23	-0.12
11	40	401	111.9	7.0	51.0	170	6.0	3,146	0.117	-0.93	-0.70
比較例 1	45	152	80.9	5.0	24.3	150	5.0	3,179	2.911	0.46	0.17
2	65	502	38.5	5.0	13.3	180	5.0	3,360	0.112	-0.95	-1.06
3	40	150	108.0	5.0	76.6	130	5.0	3,110	0.060	-1.22	0.18
4	40	80	25.6	4.0	6.5	130	4.0	3,534	0.552	-0.26	0.42

表 1 続 き

	生 成 シ リ カ ゾ ル				
	平均粒径 (μ)	形状係数 (%)	粒度分布 (%)	SiO ₂ / Na ₂ O モ ル 比	SiO ₂ 濃度 (重量%)
実施例 1	131	96	96	188	40
2	152	89	95	187	45
3	55	79	96	108	40
4	150	93	96	188	40
5	233	87	94	103	40
6	338	88	95	137	50
7	300	90	95	118	50
8	504	93	91	82	65
9	998	93	95	83	65
10	404	90	83	83	40
11	699	86	85	103	55
1	測定不能			118	35
2				83	45
3				344	40
4	200	65	70	55	40

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 61 年特許願第 205632 号 (特開昭 63-64911 号, 昭和 63 年 3 月 23 日 発行 公開特許公報 63-650 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (1)

Int. Cl. ^s	識別 記号	庁内整理番号
C01B 33/141		6971-4G

手 続 補 正 書

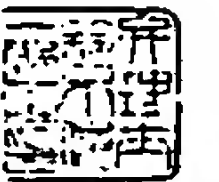
63-64911

平成3年9月12日

特許庁長官 深 沢 亘 殿



1. 事件の表示
昭和61年 特許願 第205,632号
昭和61年 9月1日提出の特許願
2. 発明の名称
大粒径のシリカ粒子を含むシリカゾルの製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
名 称 触媒化成工業株式会社
代表者 綱 島 建 吉
4. 代 理 人 (郵便番号 141)
住 所 東京都品川区西五反田二丁目19番2号
荒久ビル 3階
[電話東京(3491)3161代表]
氏 名 (8199) 弁 理 士 鈴 木 俊 一 郎
5. 補正命令の日付
自 発 補 正
6. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
7. 補正の内容
別紙の通り (補正の対象の欄に記載した事項以外は
内容に変更なし)



方式 (〇)

補正の内容

- (1) 明細書第2頁第14行目において、
「プラスチック改質剤」とあるのを、
「プラスチック混和剤」と訂正する。
- (2) 明細書第4頁第12行目において、
「特開昭60-25119号」とあるのを、
「特開昭60-251119号」と訂正する。
- (3) 明細書第7頁第8行目において、
「シリカ粒子の粒子径を」とあるのを、
「シリカ粒子を」と訂正する。
- (4) 明細書第17頁第20行目において、
「の改質剤」とあるのを、
「の混和剤」と訂正する。